Über das

Antimonpentafluorid

und einige seiner

Doppelsalze mit organischen Basen.

Von

Dr. Paul Redenz.

Über das

Antimonpentafluorid

und einige seiner

Doppelsalze mit organischen Basen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Paul Redenz,

Apotheker

aus Bernburg (Anhalt).

ACAD.
LEGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1897

Meiner lieben Schwester

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. A. Classen unterstellten anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen ausgeführt vom Winter-Semester 1894/95 bis zum Sommer-Semester 1896.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. A. Classen, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Unterstützung, die er mir bei ihrer Ausführung zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Die chemische Litteratur, besonders diejenige des letzten Jahrzehnts, ist durchaus nicht arm an Arbeiten über Fluoride. Es sind von verschiedenen Chemikern einzelne Metall-Fluorverbindungen näher untersucht und auch eine ganze Anzahl von anorganischen Fluordoppelsalzen dargestellt worden. Hauptsächlich seien die Arbeiten von Marignac, Moissan, C. Poulence und Bohuslav Brauner erwähnt.

Über Fluorantimonverbindungen finden sich hingegen nur wenige Arbeiten in der Litteratur; diese sind meist älteren Datums.

Schon Berzelius sagt über Florantimonverbindungen in seinem Lehrbuche der Chemie: « Es giebt sowohl ein Superfluorür als ein Superfluorid, welche bis jetzt noch wenig untersucht sind. Sie sind in Wasser auflöslich und geben mit anderen Fluormetallen Doppelsalze ».

Flückiger [1] hat eine Abhandlung über die Fluor-

[1] Flückiger, Dissertation, Heidelberg 1852.

salze des Antimons veröffentlicht, in welcher er das Antimonfluorür, SbF_3, und die Verbindungen desselben mit basischen Fluormetallen genau beschreibt. Entgegen der Angabe von Berzelius existiert nach der Ansicht Flückiger's das Antimonpentafluorid weder im freien Zustande noch in Verbindung mit basischen Fluormetallen. Flückiger ist es nicht gelungen, durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Antimonsäure eine Lösung zu erhalten; ebensowenig glückte es ihm bei Anwesenheit von Kali.

Marignac[1], welcher einige Fluordoppelsalze des Antimons und des Arsens dargestellt und näher beschrieben hat, hat ganz andersartige Resultate erhalten. Derselbe hat durch Auflösen von Antimonsäurehydrat in Fluorwasserstoffsäure Antimonpentafluorid bekommen. Ohne Schwierigkeit gewann derselbe auch durch Auflösen von antimonsaurem Kalium oder antimonsaurem Natrium Antimonpentafluoriddoppelsalze.

Krystallisiertes Antimonpentafluorid darzustellen, missglückte Marignac. Er erhielt beim Concentrieren der Lösung im luftleeren Raum eine erst sirupdicke, dann gummiartig werdende Masse. Beim Eindampfen zersetzte sich die Lösung unter Ausscheiden eines weissen, unlöslichen Niederschlages, den Marignac für ein Oxyfluorid ansah.

Marignac erklärt den Irrtum Flückiger's durch die Vermutung, dass letzterer sich wahrscheinlich nur darauf beschränkt habe, die Anwesen-

[1] Archives des sciences phys. et nat., nouvelle série, **XXVIII**, 5.

heit des Antimons in der Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoff festzustellen, und dass er aus dem Ausbleiben einer Fällung auf die Abwesenheit von Antimon geschlossen habe. Marignac erwähnt die sonderbare Eigenschaft des Antimonfluorids und seiner Verbindungen mit basischen Fluormetallen, fast vollständig der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zu widerstehen. Nach 24 Stunden zeige die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung noch keine Trübung und erst nach dem zweiten Tage beginne ein schwacher Niederschlag sich zu zeigen, dessen Menge nur sehr langsam zunehme.

Ich komme später auf diese Beobachtungen Marignac's noch zurück, da ich etwas andere Erfahrungen gemacht habe.

Marignac stellte folgende Doppelsalze dar: $SbF_5 . KF$; $SbF_5 . 2\ KF + 2\ H_2O$; $SbF_5 . NaF$; $SbF_5 . NH_4F$; $2\ (SbF_5 . 2\ NH_4F) + H_2O$; sowie eine Oxyfluoridverbindung von der Formel:

$$SbOF_3 . NaF + H_2O.$$

Im letzten Jahrzehnt sind verschiedene Verfahren zur Darstellung der Doppelverbindungen des Antimonfluorids mit Alkalichloriden [1] und mit Alkalisulfaten [2] patentiert worden. Dieselben finden als Beizen eine ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Die Firma E. de Haën, List vor Hannover, stellt unter der Bezeichnung « Antimonsalz » eine krystallisierte Doppelverbindung von Antimonfluorid mit schwefel-

[1] E. de Haën, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. **XXI**, Ref. 901.
[2] Ber. d. D. chem. Ges., Bd. **XXI**, Ref. 901-902.

saurem Ammon dar, die einen höheren Gehalt an Antimonoxyd als Brechweinstein hat und als Ersatz für letzteren dient.

Die neueren umfangreicheren Lehrbücher der anorganischen Chemie beschränken sich, soweit sie überhaupt die Existenz des Antimonfluorids vermerken, meist nur auf die Angabe von Berzelius oder erwähnen auch Marignac's Arbeit. A. Michaelis schreibt in seinem Lehrbuche der anorganischen Chemie: « Manche Fluoride sind nur in Verbindung mit Fluormetallen bekannt, z. B. AsF_5, SbF_5, ZnF_4 ».

Die grosse Anzahl von Verbindungen und Doppelverbindungen der Metallhalogenide mit den verschiedensten stickstoffhaltigen organischen Basen und deren Salzen regte zu dem Versuche an, auch die Einwirkung des Antimonpentafluorids auf verschiedene organische Basen bezw. deren Salze näher zu untersuchen und eventuell so einen neuen Beweis für die Existenzfähigkeit des Antimonpentafluorids zu erbringen.

Da sich nirgends in der Litteratur Angaben über die Einwirkung des Antimonpentafluorids auf organische Basen finden, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Geh. Regierungsrates Prof. Dr. A. Classen versucht, derartige Verbindungen bezw. Doppelsalze darzustellen.

Es wurden zu den Versuchen verschiedenen Gruppen angehörige Basen verwendet; so habe ich die Einwirkung des Antimonpentafluorids auf Pyridin und dessen Homologe Picolin und Collidin,

auf Chinolin, auf para-Toluidin, auf die sauerstofffreien Alkaloide Coniin und Nicotin und schliesslich auf Chinin untersucht.

Bevor ich dazu übergehe, die erhaltenen Resultate zu beschreiben, will ich noch meine Versuche erwähnen, Antimonpentafluorid darzustellen.

Bei den folgenden Analysenberechnungen wurden die von Lothar Meyer und K. Seubert [1] berechneten Atomgewichte zu Grunde gelegt.

[1] Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig, bei Breitkopf und Härtel, 1883.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Über das Antimonpentafluorid.

Bei meinen Versuchen, Antimonpentafluorid darzustellen und womöglich krystallisiert zu erhalten, zeigte sich zunächst, dass die in Hartgummiflaschen aufbewahrte Fluorwasserstoffsäure der verschiedensten Bezugsquellen beim Verdampfen in einer Platinschale meist einen braunen bis schwarzen Rückstand in verschiedener Menge hinterliess. Eine gleiche Beobachtung machte auch Heräus. C. Friedheim [1] führt den Rückstand auf die dem Hartgummi beigemischten mineralischen Bestandteile zurück. Die nach der Mitteilung von Karl F. Stahl [2] häufig vorkommenden Verunreinigungen der käuflichen Flusssäure durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure habe ich bei den von mir verwendeten Präparaten nicht gefunden.

Zu meinen Versuchen diente eine von der Firma

[1] Zeitschr. für angew. Chemie 1895, p. 434.
[2] Chem. Centralblatt 1896, Bd. II, p. 601.

E. Merck in Darmstadt bezogene Fluorwasserstoffsäure, die, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampft werden konnte. In derselben wurde Antimonsäurehydrat unter fortwährendem Umrühren gelöst. Es zeigte sich, dass Antimonsäurehydrat, welches käuflich bezogen war und vielleicht schon längere Zeit auf Lager gehalten war, sich nur langsam und unvollständig löste. Dagegen löste sich durch tropfenweises Eintragen von Antimonpentachlorid in kaltes Wasser frisch bereitetes und gut ausgewaschenes Antimonsäurehydrat leicht und vollständig in Fluorwasserstoffsäure. Beim Eindampfen dieser Lösung erhielt ich eine sehr hygroskopische, erst sirupdicke, dann gummiartige Masse. Dieselbe löste sich in Wasser nur unvollständig; es schied sich dabei ein weisser, unlöslicher Niederschlag ab, wahrscheinlich ein Oxyfluorid. Ebenso entstand ein weisser, unlöslicher Rückstand bei dem Versuche, die Lösung durch stärkeres Erhitzen zu concentrieren.

Ich habe ferner Antimonsäureanhydrid in sehr concentrierter Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst; dies gelang unter starker Wärmeentwicklung sehr leicht. Die Lösung wurde dann abgedampft und von Zeit zu Zeit concentrierte Fluorwasserstoffsäure hinzugefügt. Es bilden sich sehr bald Krystalle des rhombischen Systems, welche sich in überschüssiger Säure leicht wieder lösen und bei schnellerem Eindampfen in prismatischer Form wieder erhalten werden. Auch diese Krystalle lösen sich leicht in überschüssiger Flusssäure, und bei weiterem, sehr schnellen Eindampfen und stetem

Überschuss an Fluorwasserstoffsäure resultieren Schüppchen. In einem grösseren Überschuss an Fluorwasserstoffsäure lösen sich diese wieder auf, und beim weiteren Eindampfen scheidet sich dann, wenn nicht genügend Säure hinzugefügt ist, bei einer gewissen Concentration ein weisses, unlösliches Pulver ab. Ich trennte die Mutterlauge von diesem Niederschlage und löste in derselben eine neue Menge von Antimonpentoxyd, indem ich gleichzeitig noch concentrierte Fluorwasserstoffsäure hinzufügte. Ich dampfte dann von neuem ein und trennte, sobald sich wieder ein Niederschlag zeigte, diesen von der Mutterlauge. Dies Verfahren setzte ich Tage lang fort und brachte die schliesslich resultierenden Krystalle auf eine scharf getrocknete poröse Thonplatte. Dieselben waren jedoch so sehr zerfliesslich und liessen sich so wenig trocknen, dass eine genaue Analyse damit nicht vorgenommen werden konnte. Nach den analytischen Versuchen kommt dem erhaltenen Körper die Formel $SbF_3 + 4\,HF$ zu. Derselbe ist jedoch so unbeständig, dass die weiteren Analysen mit dem nicht länger als zwölf Stunden aufbewahrten Körper schon ganz andere Analysenresultate ergaben. Es findet schon bei gewöhnlicher Temperatur bei eintägigem Aufbewahren eine Abgabe von Fluorwasserstoff statt; beim Erhitzen auf 130° macht sich dieselbe sehr deutlich bemerkbar. Bei andauerndem Erhitzen entweicht wahrscheinlich auch freies Fluor, denn das entweichende Gas besass einen der unterchlorigen Säure ähnlichen Geruch, auch wurde von dem Gase aus Jodkalium Jod aus-

geschieden. Es wurde experimentell nachgewiesen in der von Boh. Brauner [1] bekannt gegebenen Weise. Diese Beobachtungen stimmen auch mit denjenigen Moissan's überein, der es nach seinen Versuchen für möglich hält, dass einige höhere Fluoride beim Erhitzen unter Freiwerden von Fluor zersetzt werden können. Nach vielen weiteren Versuchen, das Antimonpentafluorid krystallisiert zu erhalten oder wenigstens die Natur der erhaltenen, sehr leicht zersetzbaren Körper näher festzustellen, gab ich diese Versuche auf, um so mehr, als ich von den stark giftigen Eigenschaften der concentrierten Fluorwasserstoffsäure allmählich zu leiden hatte [2].

Die zu den im folgenden beschriebenen Versuchen benutzte, fabrikmässig dargestellte Antimonpentafluoridlösung wurde von der Firma E. de Haën in List vor Hannover bezogen.

[1] Brauner, Ber. d. D. chem. Ges., Bd. **XIV**, 1944 und Monatshefte für Chem. (1882) **3**, 1.

[2] Es bildeten sich am Daumen der rechten Hand sowie im Handteller der linken Hand eiterige Blasen, die Schmerzen verursachten und nur sehr langsam heilten. Ebenso waren die Dämpfe der concentrierten Säure von sehr unangenehmer Einwirkung auf die Augen.

Über die Einwirkung des Antimonpentafluorids auf organische Basen bezw. deren Chlorhydratverbindungen [1].

Antimonpentafluorid-Pyridinchlorhydrat.

Fügt man zu reinem Pyridin eine Lösung von Antimonpentafluorid im Überschuss, so tritt eine geringe Trübung des Flüssigkeitsgemisches ein, während gleichzeitig eine schwache Erwärmung hierbei stattfindet. Setzt man dann wieder so lange Pyridin hinzu, bis das Gemisch nicht mehr sauer reagiert, so macht sich eine stärkere Trübung bemerkbar.

Fügt man zu einer wässerigen Lösung von Pyridin Antimonpentafluoridlösung im Überschuss hinzu, so fällt unter gleichzeitiger gelinder Erwärmung ein gelblicher Niederschlag aus, der sich in der Wärme bald wieder löst. Lässt man den ziemlich voluminös erscheinenden Niederschlag in der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa zehn Stunden stehen, so verschwindet er.

Versetzt man Pyridin mit verdünnter Salzsäure, fügt Antimonpentafluoridlösung hinzu und dampft dann bei gelinder Wärme die Flüssigkeit auf etwa zwei Drittel ihres Volumens ein, so bilden sich nach

[1] Doppelsalze des Antimonpentafluorids mit den Fluorhydratverbindungen organischer Basen zersetzen sich sehr bald.

dem Erkalten Nadeln, welche von der Mutterlauge mittels der Pumpe gut abgesaugt, dann zunächst auf porösen Thonplatten kurze Zeit getrocknet, zwischen dickem Fliesspapier gepresst und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet wurden. Lässt man die Mutterlauge ganz allmählich erkalten und mehrere Tage stehen, so erhält man schöne, grosse, glänzende, spiessartige Nadeln.

Wenn man das Gemisch beider Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur dem freiwilligen Verdunsten überlässt, so bilden sich erst nach längerer Zeit Nadeln und schliesslich nach weiterem Stehenlassen der Flüssigkeit neben den Nadeln auch Rhomboeder.

Ich habe viele Versuche unternommen, das Doppelsalz nur in letzterer Krystallform zu erhalten, doch ist dies weder durch partielle Krystallisation gelungen noch bei Anwendung der verschiedensten Variationen in Bezug auf Concentration und Temperatur der Lösungen und die Zeit ihrer Aufbewahrung. Ebenso war die Verschiedenheit der Lösungsmittel beim Umkrystallisieren ohne Einfluss. Ich habe mich daher darauf beschränken müssen, auf mechanischem Wege, durch Auslesen, eine Anzahl Rhomboeder zu erhalten, welche in der gleichen Weise wie das in Nadeln krystallisierte Doppelsalz getrocknet wurden.

Da ich auch bei einem andern, später noch näher beschriebenen Doppelsalze zwei verschiedene Krystallformen von verschiedener Zusammensetzung erhielt, so möge hier das Resultat der Untersuchungen von

Br. Lachowicz [1] über die Verbindungen stickstoffhaltiger organischer Basen mit Metallsalzen erwähnt werden. Lachowicz zieht aus seinen Arbeiten und den analogen Arbeiten anderer Forscher folgende allgemeine Schlüsse: « Dasselbe Metallsalz vermag mit ein und derselben Base mehrere Verbindungen zu liefern, das Verbindungsverhältnis ist hierbei von gegebenen Bedingungen abhängig. An diesen hat die Natur der Base keinen oder nur geringen Anteil, vorwiegend sind es die Lösungsmittel und Temperatur einerseits und grössere oder geringere Löslichkeit andererseits, welche die Bildung einer Verbindung auf Kosten aller anderen ermöglichen. Seltener kommt hierbei die Menge der vorhandenen Bestandteile in Betracht ».

Wasser und Alkohol zersetzen schnell das Antimonfluorid-Pyridinchlorhydrat, indem die durchsichtigen, glänzenden Krystalle bald undurchsichtig und matt werden und dann mit einer weissen Haut sich überziehen. In schwach verdünnter Salzsäure, in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und in Weinsäurelösung löst es sich leicht; in Natriumsulfidlösung ist es schwieriger löslich, leichter löst es sich beim Erwärmen der Lösung. Bei längerem Erwärmen auf 70°-80° zersetzt sich das Doppelsalz unter Abgabe von Pyridin. Das in Nadeln krystallisierte Doppelsalz schmilzt klar zwischen 176° und 177°; das in Rhomboedern erhaltene schmilzt bei 180°.

Die Analyse ergab für ersteres Doppelsalz die

[1] Br. Lachowicz, Wiener Monatshefte f. Chem. 1889, X, 884.

Formel $SbF_5 . C_5H_5NHCl$, während letzteres wahrscheinlich der Formel $2\ SbF_5 . 5\ C_5H_5NHCl$ entspricht.

Analyse des in Nadeln krystallisierten Doppelsalzes.

a) Antimonbestimmung.

Schon in der Einleitung wurde die Beobachtung Marignac's erwähnt, dass bei Gegenwart von Fluor die mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösungen von Antimonsalzen nach 24 Stunden noch keine Trübung zeigten. Ich habe bei diesem und bei den anderen noch dargestellten Doppelsalzen folgende Wahrnehmungen gemacht: Leitet man in eine heisse, durch Zusatz von Weinsäure und einige Tropfen Salzsäure erzielte Lösung des Doppelsalzes Schwefelwasserstoff ein, so beginnt schon nach einigen Minuten eine Trübung der Lösung und bald auch ein Niederschlag von Schwefelantimon sich zu zeigen. Die vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung wurde sodann beiseite gestellt. Das Schwefelantimon setzte sich erst allmählich am Boden des Becherglases ab. Am andern Tage wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat wieder erhitzt. Schon hierbei fand von neuem erst eine Trübung, dann eine Fällung von Schwefelantimon statt. Es wurde in die heisse Lösung dann noch Schwefelwasserstoff eingeleitet und dieselbe bis zum anderen Tage wieder sich selbst überlassen. Die dann vom Niederschlage abfiltrierte und erhitzte Flüssigkeit

liess nach dem wiederholten Einleiten von Schwefelwasserstoff nochmals Schwefelantimon ausfallen, wenn auch jetzt nur noch in geringer Menge; zwar gelang es, nach nochmaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff, schliesslich das Antimon vollständig als Sulfid auszufällen, doch leuchtet ein, dass die Antimonbestimmung auf diese Weise langwierig und sehr unbequem ist. Leicht, schnell und sicher lässt sich dagegen in Fluorantimonverbindungen das Antimon elektrolytisch abscheiden. Nach vielfach variierten Versuchen bewährte sich die folgende Methode der elektrolytischen Antimonbestimmung als zweckmässig. Die Elektroden wurden in der von Classen[1] eingeführten Form angewandt. Als Kathode diente eine dünn ausgeschlagene Platinschale, ca. 40 g schwer, von 9 cm Durchmesser, 4,2 cm Tiefe und ca. 250 ccm Inhalt. Als Anode benutzte ich ein Platinblech, welches an einem ziemlich starken Platindrahte befestigt war. Das Blech hatte etwa 4,5 cm Durchmesser; um während der Elektrolyse Mischung der Lösung zu ermöglichen, war es mehrfach durchlöchert. Zur Aufnahme von Anode und Kathode diente ein Classen'sches Stativ.

Lösst man das Antimonfluorid-Pyridinchlorhydrat in warmer Natriumsulfidlösung und leitet direkt die elektrolytische Zersetzung mit einem Strome von 0,5 Ampère ein, so tritt ein intensiver Geruch nach Pyridin auf, gleichzeitig zeigt sich Schaumbildung auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

[1] Classen, Quantit. Analyse durch Elektrolyse.

Der mit Wasser und Alkohol gewaschene und getrocknete Niederschlag ist nicht rein metallisch und weicht von der theoretisch berechneten Menge um einige Procente ab, eine Folge der Anwesenheit von organischer Substanz.

Dieselbe musste daher vor der elektrolytischen Bestimmung entfernt werden. Das Analysensalz wurde zu diesem Zwecke mit wenig Natronlauge in der als negative Elektrode dienenden Platinschale auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis kein Pyridingeruch mehr wahrnehmbar war. Der Rückstand wurde dann mit ungefähr 120 ccm Natriumsulfidlösung versetzt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Anwendung eines Stromes von 0,5 Ampère und einer Spannung von 1,5 Volt elektrolysiert. Nach zehn bis zwölf Stunden erhält man einen weissgrauen, glänzenden, fest auf der Schale haftenden Überzug. Der Niederschlag wurde mit Wasser und dann mit völlig reinem Alkohol gewaschen, im Luftbade bei 80°-90° kurze Zeit getrocknet und gewogen. Die als Kathode dienende Platinschale war auf der Innenseite mittels eines Sandstrahlgebläses mattiert; auf einer längere Zeit im Gebrauch befindlichen, durch das häufige Reinigen mit Seesand auf der Innenseite stellenweise glänzend gewordenen Schale haftete das Antimon nur unvollkommen.

Gleich gute Resultate habe ich auch erhalten bei Erwärmung der Lösung auf 50°-60° und bei Anwendung eines Stromes von ungefähr 1 Ampère. Nach zwei Stunden war die Abscheidung vollendet.

Die Elektrolyse ergab folgende Resultate :

Angewandte Substanz	Gefunden Sb in g	Gefunden Sb in Proc.
0,5086 g	0,1828	35,94
1,0255 g	0,3702	36,10
0,4153 g	0,1497	36,06

Die Formel $SbF_5 . C_5H_5NHCl$ verlangt 36,22 % Antimon.

b) Fluorbestimmung.

Die Bestimmung des Fluors wurde in allen Salzen, bei welchen die organische Substanz entfernt werden konnte, ohne gleichzeitig einen Verlust an Fluor befürchten zu müssen, mittels des von O. W. F. Öttel [1] construierten, nach ihm oder auch nach Hempel benannten Fluorometers ausgeführt, nachdem sich in mehreren Versuchen ergeben hatte, dass andere Fluorbestimmungsmethoden, wie die verschiedenen Fällungsmethoden, die Methode von Fresenius und die von Offermann, hier nicht befriedigende Resultate lieferten.

Nachdem zunächst die organische Substanz mittels weniger Tropfen Natronlauge ausgetrieben und vollständig verflüchtigt war, wurde der Rückstand

[1] Zeitschr. für analyt. Chem. **25**, 505 und Friedheim, Quantit. chem. Analyse, p. 364, vgl. Öttel, Quant. Bestimmung des Fluors, Dissertation, Rostock 1886. (Öttel führte seine Untersuchungen im Hempel'schen Laboratorium zu Dresden aus).

mit der ungefähr zwanzigfachen Menge geglühten, feinen Quarzsandes gemischt und bis zur vollständigen Entfernung jeder Feuchtigkeit bei 90°-100° getrocknet. Das getrocknete Gemisch wurde dann mit Silbersulfat versetzt und im Entwicklungskolben des Fluorometers mit etwa 50 ccm besonders präparierter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, wobei das Fluor in Fluorsilicium übergeführt wird.

1. Angew. Substanz 0,3864 g; Temp. 21,5°; Barom. 759 mm; reduciertes und corrigiertes Gasvolumen = 33,16 ccm SiF_4 = 0,1141 g F = 29,53 % F.

2. Angew. Substanz 0,6020 g; Temp. 21°; Barom. 756 mm; reduciertes und corrigiertes Gasvolumen = 51,16 ccm SiF_4 = 0,1760 g F = 29,24 % F.

Berechnet 28,86 % F.

c) Pyridinbestimmung.

Das Pyridin wurde bestimmt, indem dasselbe durch Destillation mittels Natriumhydroxyd aus der Verbindung ausgetrieben wurde. Das überdestillierende Pyridin wurde in einer abgemessenen Menge gestellter Salzsäure aufgefangen. Die überschüssige Salzsäure wurde dann mit einer Pyridinlösung von bekanntem Gehalte zurücktitriert. Als Indicator diente eine frisch bereitete Blauholztinctur [1].

10 ccm Salzsäure = 13,35 ccm Pyridinlösung;

[1] Böckmann, chem. Technol., **I**, 138; Pohl, Jahresbericht für Chemie 1881, 59 und Wildenstein, Zeitschr. für anal. Chemie **2**, 9.

1 ccm Salzsäure = 0,010519 g Pyridin ; angew. Substanz = 0,5320 g ; angew. Salzsäure = 20 ccm ; angew. Pyridinlösung = 10,5 ccm ; gefunden 0,1278 g Pyridin = 24,02 %.

Berechnet 23,88 % Pyridin.

d) Chlorbestimmung.

Zur Bestimmung des Chlors wurde das Doppelsalz mit chlorfreier Soda und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze wurde in heissem Wasser gelöst und filtriert. In dem mit Salpetersäure stark angesäuerten Filtrat wurde das Chlor mittels eines Überschusses von Silbernitrat als Chlorsilber gefällt. Das gleichzeitig entstehende Fluorsilber bleibt in Lösung und ist nicht hinderlich.

Angewandte Substanz	Gefunden Ag Cl in g	Gefunden Cl in g	Gefunden Cl in Proc.
0,2465 g	0,1055	0,0261	10,58
0,3310 g	0,1382	0,0342	10,62

Berechnet 10,71 % Cl.

Analyse des in Rhomboedern krystallisierten Doppelsalzes.

Da die Isolierung der Rhomboeder sehr schwierig war und nur auf mechanischem Wege geschehen konnte, so musste ich mich damit begnügen, ausser Schmelzpunktbestimmungen nur einige Antimonbestimmungen auszuführen.

Angewandte Substanz	Gefunden Sb in g	Gefunden Sb in Proc.
0,3642 g	0,0856	23,53
0,3355 g	0,0788	23,49

Nach den für Antimon gefundenen Zahlen dürfte dem in Rhomboedern krystallisierten Doppelsalze die Formel $2\ SbF_5\ .\ 5\ C_5H_5NHCl$ entsprechen. In dieser Formel beträgt der für Antimon berechnete theoretische Wert 23,77 %.

Antimonpentafluorid-Picolinchlorhydrat.

Dieses Doppelsalz wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das soeben beschriebene Antimonpentafluorid-Pyridinchlorhydrat. Es besitzt im wesentlichen auch dieselben Eigenschaften wie letzteres. Während bei der Einwirkung des Antimonpentafluorids auf salzsaures Pyridin zwei verschiedene Verbindungen resultierten, erhielt ich mit salzsaurem Picolin nur eine Verbindung. Das Doppelsalz krystallisiert in glänzenden Nadeln, welche büschelförmig anschiessen. Dieselben schmelzen bei 117° klar. Das Doppelsalz besitzt folgende Formel $SbF_5\ .\ C_6H_7NHCl$.

Analyse:

a) Antimonbestimmung.

Das Antimon wurde in ganz gleicher Weise be-

stimmt, wie es bei dem Pyridindoppelsalze angegeben worden ist.

Angewandte Substanz	Gefunden Sb in g	Gefunden Sb in Proc.
0,4045 g	0,1395	34,48
0,3820 g	0,1318	34,51

Berechnet 34,75 % Antimon.

b) Fluorbestimmung.

Das Fluor wurde mittels des Fluorometers als Fluorsilicium in der früher beschriebenen Weise bestimmt.

1. Angew. Substanz = 0,7210 g; Temp. 21°; Barom. 751 mm; reduciertes und corrigiertes Gasvolumen = 56,84 ccm SiF_4 = 0,1955 g F = 27,12 % F.

2. Angew. Substanz = 0,5125 g; Temp. 20,5°; Barom. 749 mm; reduciertes und corrigiertes Gasvolumen = 40,56 ccm SiF_4 = 0,1395 g F = 27,33 % F.

Berechnet 27,69 % F.

c) Picolinbestimmung.

Das Picolin wurde analog dem Pyridin bestimmt, indem es mittels Natronhydrat frei gemacht, dann überdestilliert und in gestellter Salzsäure aufgefangen wurde. Die überschüssige Salzsäure wurde mittels einer $^1/_{10}$normalen Picolinlösung zurücktitriert. Als Indikator diente Methylorange. 10 ccm Salzsäure = 12,2 ccm Picolinlösung; 1 ccm Salzsäure = 0,011325 g Picolin. 1) Angew. Subst. = 0,4958 g; angew. Salzsäure = 20 ccm; angew. Picolinlösung = 10,2 ccm;

gefunden 0,1318 g Picolin = 26,58 %. 2) Angew. Substanz 0,3728 g; angew. Salzsäure = 15 ccm; angew. Picolinlösung = 7,6 ccm; gefunden Picolin in g = 0,0993 = 26,63 %.

Berechnet 26,97 % Picolin.

d) Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz	Gefunden Ag Cl in g	Gefunden Cl in g	Gefunden Cl in Proc.
0,4120 g	0,1694	0,0419	10,17
0,6520 g	0,2693	0,0666	10,22

Berechnet 10,27 % Chlor.

Einwirkung von Antimonpentafluorid auf salzsaures Collidin.

Versucht man nach der beim Pyridin- und Picolindoppelsalze angewandten Methode ein Antimonpentafluorid-Collidinchlorhydrat darzustellen, so erhält man einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher, von der Mutterlauge getrennt, sehr hygroskopisch ist und sich sehr bald vollständig zersetzt. Der Niederschlag löst sich in einem Überschuss von Antimonpentafluoridlösung, sowie in verdünnter Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure. Versuche, den Niederschlag aus einem dieser Lösungsmittel umzukrystallisieren, führten zu keinem Resultat.

Antimonpentafluorid-Chinolinchlorhydrat.

Chinolin wurde mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und mit Antimonpentafluoridlösung eingedampft. Nach dem Erkalten der Lösung erhielt ich einen Krystallbrei, der aus sehr feinen Nädelchen bestand. Dieselben wurden sehr schnell von der Mutterlauge abgesaugt und zwischen Fliesspapier gepresst. Aus sehr verdünnter Salzsäure wurden sie dann umkrystallisiert, abgesaugt und auf porösen Thonplatten im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk getrocknet. Man erhält so sehr feine, weisse, seidenglänzende Nädelchen. Man muss jedoch beim Absaugen möglichst schnell verfahren und das Licht fern halten, da sonst der Körper sich sehr leicht rot färbt.

Durch Wasser, Alkohol und Äther wird das Doppelsalz leicht zersetzt. In verdünnter Salzsäure, Fluorwasserstoffsäure, Weinsäure- und Natriumsulfidlösung ist es löslich. Bei 200° schmilzt es mit gelber Farbe.

Das Doppelsalz hat die Formel $SbF_5 . C_9H_7NHCl$.

Analyse.

a) Antimonbestimmung.

Die Substanz wurde direkt in der als Kathode dienenden Platinschale mit einigen Tropfen reiner Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Chinolingeruch mehr wahrnehmbar war. Der Rück-

stand wurde in Natriumsulfidlösung gelöst und dann die Elektrolyse eingeleitet.

Angewandte Substanz	Gefunden Sb in g	Gefunden Sb in Proc.
0,3517 g	0,1081	30,73
0,5300 g	0,1660	31,32
0,3380 g	0,1060	31,36

Berechnet 31,47 % Antimon.

b) Fluorbestimmung.

Das Fluor wurde als Fluorsilicium in der früher beschriebenen Weise bestimmt.

1. Angew. Substanz = 0,3225 g; Temp. = 22°; Barom. = 755,5 mm; reduciertes und corrigiertes Gasvolumen = 23,18 ccm SiF_4 = 0,0797 F = 24,77 % F.

2. Angew. Substanz = 0,4310 g; Temp. = 20°; Barom. = 759,6 mm; reduciertes und corrigiertes Gasvolumen = 31,24 ccm SiF_4 = 0,1075 g F = 24,94 % F.

Berechnet 25,078 % Fluor.

c) Chinolinbestimmung.

Das Chinolin wurde nach der beim Pyridindoppelsalz beschriebenen Methode bestimmt. Die überschüssige Salzsäure wurde mittels einer alkoholischen $^1/_{10}$normalen Chinolinlösung zurücktitriert. Als Indikator diente Methylorange.

10 ccm Salzsäure = 7,3 ccm Chinolin; 1 ccm Salzsäure = 0,00939 g Chinolin.

1. Angew. Substanz = 0,2867 g; angew. Salz-

säure = 15 ccm ; angew. Chinolinlösung = 4,2 ccm ; gefunden Chinolin = 0,0864 g = 33,19 %.

2. Angew. Substanz = 0,3695 g ; angew. Salzsäure = 20 ccm ; angew. Chinolinlösung 5,9 ccm ; gefunden Chinolin 0,1075 g = 34,38 %.

Berechnet 33,87 % Chinolin.

d) Chlorbestimmung.

Angew. Substanz = 0,5410 g ; gefunden AgCl = 0,2038 g ; Cl = 0,0504 g = 9,31 % Chlor.

Berechnet 9,34 % Chlor.

Antimonpentafluorid-p-Toluidinchlorhydrat.

Zu einer Antimonpentafluoridlösung wurde p-Toluidin, welches in sehr verdünnter Salzsäure gelöst war, hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde dann im Dampfbade auf ungefähr die Hälfte ihres Volumens eingedampft und zur Krystallisation beiseite gestellt. Nach 24 Stunden hatte sich eine grosse Anzahl Nadeln ausgeschieden, die abgesaugt, gepresst und getrocknet wurden. Aus salzsäurehaltigem Wasser wurden dieselben dann umkrystallisiert und nach dem Absaugen auf Thonplatten im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk getrocknet.

Das Doppelsalz löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das vorher beschriebene Salz. Beim Erwärmen über 60° zersetzt es sich, indem Toluidin sich teilweise verflüchtigt ; beim Erhitzen auf 100°-110° zersetzt es sich vollständig.

Bei dem Versuche, eine neue Menge des Doppelsalzes auf dem soeben beschriebenen Wege darzustellen, erhielt ich ein Salz, welches in Blättchen krystallisierte. Es besass die gleichen Eigenschaften wie das in Nadeln krystallisierte Salz, schmolz jedoch bei 232°.

Für das in Nadeln krystallisierte Doppelsalz ergab die Analyse die auf die Formel

$$2\ SbF_5\ .\ 5\ (C_6H_4CH_3NH_2HCl)$$

berechnete Zusammensetzung, während das in Blättchen krystallisierte Salz der Formel

$$3\ SbF_5\ .\ 7\ (C_6H_4CH_3NH_2HCl)$$

entspricht.

Analyse des in Nadeln krystallisierten Doppelsalzes.

a) Antimonbestimmung.

Da die organische Substanz in diesem Doppelsalze nicht auf einfache Weise beseitigt werden konnte, so wurde zur Antimonbestimmung ein Verfahren angewandt, welches von dem bei den bisher beschriebenen Doppelsalzen in Anwendung gekommenen abweicht.

Das Salz wurde in schwach salzsaurem Wasser gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Während der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs wurde die Lösung erhitzt und zwar zuletzt bis zum Sieden; man erhält so einen dichteren Niederschlag. Da, wie auf Seite 19 erwähnt wurde, bei Gegenwart von Fluor das

Antimon erst nach längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs vollständig ausfällt, so wurde das ausgefällte Schwefelantimon erst am andern Tage abfiltriert. Während der Niederschlag mit Wasser, dem einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt waren, ausgewaschen wurde, wurde das Filtrat rasch erwärmt und von neuem Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es schied sich noch wenig Schwefelantimon ab. Der neu entstandene Niederschlag wurde ohne Verzug schnell auf demselben Filter gesammelt und mit Wasser gut ausgewaschen. Anstatt nun das Schwefelantimon, zum Behufe der Gewichtsbestimmung, entweder in wasserfreies Sulfür oder in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen, schien es mir bequemer, das Schwefelantimon mittels Natriumsulfids zu lösen und aus dieser Lösung das Antimon elektrolytisch abzuscheiden. Zu diesem Zwecke wurde die Lösung bei einer Temperatur von 50°-60° und einer Stromstärke von 1 Ampère elektrolysiert. Nach zwei Stunden war die Abscheidung des Antimons auf der Platinschale beendet. Die vollständige Ausscheidung lässt sich leicht erkennen, wenn durch Zusatz von circa 20 ccm Natriumsulfidlösung an der frisch benetzten Elektrodenfläche nach 10-15 Minuten keine neue Ausscheidung beobachtet werden kann.

Angewandte Substanz	Gefunden Sb in g	Gefunden Sb in Proc.
0,6605 g	0,1375	20,82
0,3105 g	0,0649	20,90

b) Fluorbestimmung.

Zu einer filtrierten Auflösung von Ätzkalk in Schwefelwasserstoffwasser wurde das in Natriumsulfidlösung aufgelöste Doppelsalz hinzugefügt; gleichzeitig wurde eine Lösung von Natriumcarbonat hinzugesetzt. Es fällt so direkt ein Gemenge von Fluorcalcium und Calciumcarbonat aus. Dieses wurde in der Wärme in einem verschlossenen Kolben digeriert, um die Oxydation des in Lösung bleibenden Natriumthioantimoniats zu verhindern. Der dann auf dem Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wurde geglüht, darauf durch verdünnte Essigsäure von Calciumoxyd und Calciumcarbonat befreit, abermals geglüht und als Fluorcalcium gewogen.

Angewandte Substanz	Gefunden CaF_2 in g	Gefunden F in g	Gefunden F in Proc.
0,5345 g	0,1762	0,0861	16,10
0,8825 g	0,2929	0,1431	16,22

c) Chlorbestimmung.

Das Chlor wurde als Chlorsilber nach vorherigem Schmelzen des Doppelsalzes mit Soda und Salpeter bestimmt.

Angewandte Substanz	Gefunden Ag Cl in g.	Gefunden Cl in g	Gefunden Cl in Proc.
0,5120 g	0,3130	0,0774	15,12
0,2825 g	0,1735	0,0429	15,22

	Berechnete Procentzahlen :	Gefundene Procentzahlen : I.	II.
Antimon	20,88	20,82	20,90
Fluor	16,64	16,10	16,22
Chlor	15,44	15,12	15,22
$C_7H_{10}N$	47,04	—	—
	100,00		

Analyse des in Blättchen krystallisierten Doppelsalzes.

a) Antimonbestimmung.

Angewandte Substanz	Gefunden Sb in g	Gefunden Sb in Proc.
1,1122 g	0,2466	22,17
0,5584 g	0,1241	22,22

b) Fluorbestimmung.

Angewandte Substanz	Gefunden CaF_2 in g	Gefunden F in g	Gefunden F in Proc.
0,4450 g	0,1531	0,0748	16,82
0,6235 g	0,2161	0,1056	16,93

c) Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz	Gefunden Ag Cl in g	Gefunden Cl in g	Gefunden Cl in Proc.
0,3240 g	0,1924	0,0477	14,72
0,2955 g	0,1751	0,0434	14,68

	Berechnete Procentzahlen :	Gefundene Procentzahlen : I.	II.
Antimon	21,79	22,17	22,22
Fluor	17,36	16,82	16,93
Chlor	15,03	14,72	14,68
$C_7H_{10}N$	45,82	—	—
	100,00		

Einwirkung von Antimonpentafluorid auf Nicotin.

Setzt man Antimonpentafluoridlösung zu reinem Nicotin allmählich hinzu, so scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, während gleichzeitig eine Erwärmung des Gemisches stattfindet. Der nach einiger Zeit kompakter werdende Niederschlag löst sich in einem Überschusse von Antimonpentafluoridlösung wieder auf.

Setzt man nun schwach verdünnte Salzsäure unter Umrühren zu der Lösung und stellt dieselbe zur Seite, so zeigt sich auch nach längerer Zeit noch keine Krystallbildung. Concentriert man die Flüssigkeit durch vorsichtiges Eindampfen auf dem Wasserbade, so färbt sie sich tief dunkelrot, während Nicotin sich verflüchtigt. Bei weiterem Eindampfen geht die Zersetzung weiter vor sich, ohne dass Krystallbildung erzielt wird. Schliesslich resultiert ein braunroter Sirup. Es ist auf keine Weise gelungen, mit Hülfe der verschiedensten Lösungsmittel, aus der Auflösung dieses Sirups Salze zu erhalten.

Einwirkung von Antimonpentafluorid auf Coniin.

Ganz ähnlich wie zum Nicotin verhält sich das Antimonpentafluorid zum Coniin. Auch mit dieser sauerstofffreien Pflanzenbase ist es mir nicht gelungen, Salze zu erhalten.

Antimonpentafluorid-Chininchlorhydrat.

Zu einer erwärmten Lösung von neutralem Chininhydrochlorid in Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, fügt man Antimonpentafluoridlösung hinzu. Das Gemisch beider Lösungen dampft man auf dem Wasserbade auf etwa $^2/_3$ seines Volumens ein. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei schwach gelb. Lässt man sie langsam erkalten, so scheiden sich kleine Krystalle aus. Dieselben werden schnell abgesaugt, zwischen Fliesspapier gepresst und dann im luftleeren Raume über Natronkalk getrocknet. Zur Reinigung krystallisiert man das Salz wiederholt aus heisser, gesättigter Lösung um.

Die Krystalle sind von hell citronengelber Farbe. Sie lösen sich in heissem Wasser, ohne sich zu zersetzen. Durch die Löslichkeit in Wasser unterscheidet sich dieses Doppelsalz von allen vorher beschriebenen Salzen. Auch in heissem Alkokol löst sich das Doppelsalz; aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich beim Erkalten teilweise wieder aus. In Chloroform und Äther ist es unlöslich; in sämt-

lichen Lösungsmitteln der vorher beschriebenen Salze löst es sich ebenfalls. Das Doppelsalz schmilzt zwischen 213° und 214° mit rotbrauner Farbe.

Die Analyse ergab die der Formel

$$SbF_5 . C_{20}H_{24}N_2O_2HCl$$

entsprechende Zusammensetzung. Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt :

a) Antimonbestimmung.

Das Antimon wurde nach der beim Antimonpentafluorid-p-Toluidinchlorhydrat beschriebenen Methode bestimmt.

Angewandte Substanz	Gefunden Sb in g	Gefunden Sb in Proc.
0,3825 g	0,0777	20,31
0,4640 g	0,0948	20,44

Berechnet 20,78 % Antimon.

b) Fluorbestimmung.

Das Fluor wurde als Fluorcalcium nach der beim vorher beschriebenen Salze angewandten Methode bestimmt.

Angewandte Substanz	Gefunden CaF_2 in g	Gefunden F in g	Gefunden F in Proc.
0,4175 g	0,1361	0,0665	15,92
0,3880 g	0,1357	0,0663	16,11

Berechnet 16,56 % Fluor.

c) Chininbestimmung.

Das Chinin wurde nach der Methode von C. Kippenberger[1] bestimmt. Das Doppelsalz wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, und das Chinin aus dieser Lösung mittels Jodjodkaliumlösung als jodwasserstoffsaures Chininsuperjodid ausgefällt. Der Niederschlag wurde auf einem Gooch'schen Tiegel, dessen Boden mit gehärtetem, säurefesten Filtrierpapier bedeckt war, abgesaugt, dann in Aceton gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Dadurch wird das Superjodid zersetzt. Darauf wurde die Lösung angesäuert und das durch Zersetzung des Jodates freigewordene Jod durch Thiosulfat gebunden. Nach dem Verdunsten des Acetons im Wasserbade wurde die saure Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und aus derselben mit Chloroform das Chinin ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wurde das Chinin als reine Base gewogen.

Angewandte Substanz	Gefunden Chinin in g	Gefunden Chinin in Proc.
0,5110 g	0,2852	55,82
0,3305 g	0,1847	55,90

Berechnet 56,33 % Chinin.

[1] Pharmac. Wochenschrift 1896, Nr. 42, S. 339.

d) Chlorbestimmung.

Angewandte Substanz	Gefunden Ag Cl in g	Gefunden Cl in g	Gefunden Cl in Proc.
0,2353 g	0,0626	0,0155	6,60
0,2063 g	0,0542	0,0135	6,52

Berechnet 6,15 % Chlor.

Zusammenstellung der Resultate.

Im ersten Teile der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass Antimonpentafluorid in Form einer concentrierten Lösung am leichtesten erhalten wird, wenn man Antimonsäurehydrat, welches durch tropfenweises Eintragen von Antimonpentachlorid in kaltes Wasser frisch bereitet ist, in Fluorwasserstoffsäure löst.

Im zweiten Teile wurden neue Beweise für die Existenzfähigkeit des Antimonpentafluorids erbracht, indem eine Reihe von bisher unbekannten Doppelsalzen desselben mit organischen Basen dargestellt wurde. Die zur Analyse derselben angewandten, teilweise wenig bekannten Methoden wurden eingehend beschrieben.

Folgende Doppelsalze sind dargestellt worden:

Antimonpentafluorid-Pyridinchlorhydrate,

1. $SbF_5 . C_5H_5NHCl$
2. $2\ SbF_5 . 5\ C_5H_5NHCl.$

Antimonpentafluorid-Picolinchlorhydrat,

3. $SbF_5 . C_6H_7NHCl.$

Antimonpentafluorid-Chinolinchlorhydrat,

4. $SbF_5 . C_9H_7NHCl.$

Antimonpentafluorid-p-Toluidinchlorhydrate,

5. $2\ SbF_5 . 5\ C_6H_4CH_3NH_2HCl$
6. $3\ SbF_5 . 7\ C_6H_4CH_3NH_2HCl.$

Antimonpentafluorid-Chininchlorhydrat,

7. $SbF_5 . C_{20}H_{24}N_2O_2HCl.$

Lebenslauf.

Am 7. April 1867 wurde ich, Hermann Johannes Paul Redenz, zu Bernburg (Anhalt), als Sohn des daselbst verstorbenen Bürgerschullehrers Carl Redenz und seiner in Magdeburg verstorbenen Ehefrau Minna, geb. Baumhauer, geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Ostern 1876 trat ich in die Sexta des Realgymnasiums meiner Vaterstadt ein und verliess Weihnachten 1885, nach $^3/_4$ jährigem Besuche der Prima diese Anstalt, um in eine Berliner Apotheke als Eleve einzutreten. Drei Jahre später bestand ich zu Berlin die erste pharmazeutische Prüfung und war dann bis Ostern 1892 nacheinander in Berlin, Aachen, Magdeburg, Bernburg, Schwanebeck und Dresden in Apotheken thätig. Zwischendurch genügte ich meiner Militärpflicht; ich trat am 1. Oktober 1889 als Einjährig-Freiwilliger in das Fuss-Artillerie-Regiment Encke (Magdeb.) Nr. 4 ein und leistete im gleichen Regimente in den nächsten Jahren meine Übungen mit Erfolg ab. Ostern 1892 bezog ich die Universität Marburg; ich studierte daselbst 4 Semester. In den Sommerferien 1892 war ich während der Choleraepidemie in Hamburg thätig. Im Wintersemester 93/94 bestand ich zu Marburg die pharmazeutische Staatsprüfung. Von Ostern 1894 an setzte ich meine Studien während 5 Semestern an der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen fort; daselbst beschäftigte ich mich hauptsächlich mit Arbeiten und Untersuchungen im anorganischen und elektrochemischen Laboratorium. Nach Abschluss der hier vorliegenden Arbeit war ich zunächst $^1/_2$ Jahr in einer Apotheke zu Aachen thätig. Von Ostern 1897 ab war ich an der Universität zu Freiburg (Schweiz) immatrikuliert und bestand daselbst am 23. November die mündliche Doktorprüfung.

Ich hörte Vorlesungen oder arbeitete in den Laboratorien bezw. Instituten folgender Herren Professoren:

In Marburg: C. Fränkel, Kohl, Geh. Rat Melde, A. Meyer, Partheil, Geh. Rat Ernst Schmidt.

In Aachen: van der Borght, Claisen, Geh. Rat Classen, Wieler, Wiener, Geh. Rat Wüllner.

In Freiburg (Schweiz): Bistrzycki, de Girard, von Kowalski, Westermaier.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus.